



杨希, 周小林, 郑松. 中国西南岩溶区天然矿泉水痕量级溴酸盐测定中的基质干扰研究[J]. 岩矿测试, 2025, 44(3): 469–477. DOI: [10.15898/j.ykcs.202502260028](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202502260028).

YANG Xi, ZHOU Xiaolin, ZHENG Song. Discussion on Matrix Interference in Trace-Level Bromate Detection of Natural Mineral Water in Southwest China Karst Area[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(3): 469–477. DOI: [10.15898/j.ykcs.202502260028](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202502260028).

中国西南岩溶区天然矿泉水痕量级溴酸盐测定中的基质干扰研究

杨希^{1,2}, 周小林^{1,2}, 郑松^{1,2*}

(1. 贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018;

2. 贵州省水质检验检测中心, 贵州 贵阳 550018)

摘要: 溴酸盐作为天然矿泉水界限指标, 具有潜在致癌风险, 世界卫生组织与中国国家标准设置了严格浓度限值, 仅为 0.01mg/L。中国西南贵州岩溶区天然矿泉水中溴酸盐浓度通常为痕量级, 但水化学环境背景复杂, 使用离子色谱检测时极易因基质干扰导致无法准确定性、定量。本文通过逐一排除干扰离子的方法确定了硫酸盐为基质干扰主要因素, 高浓度硫酸盐更易占据色谱柱中固定相点位, 造成离子峰向前漂移及信号减弱。为实现痕量级溴酸盐准确检测提出三种检测方法: 离子色谱-电导检测器法 I (IC-CD I) 采用可消除基质干扰的标准加入法; 离子色谱-电导检测器法 II (IC-CD II) 创新使用 Ba 柱去除硫酸盐基质干扰; 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法 (IC-ICP-MS) 使用抗干扰性更强的质谱作检测器。结果表明, 三种方法均能有效地消除高浓度硫酸盐基质干扰, IC-CD I 方法的相关系数为 0.9993; IC-CD II 方法精密度 (RSD) 为 0.42%~0.76%, 加标回收率为 94.5%~102.7%; IC-ICP-MS 方法精密度 (RSD) 为 0.31%~0.48%, 加标回收率为 95.9%~97.7%。并且, IC-CD II 与 IC-ICP-MS 方法定量限均低于《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022)。当溴酸盐浓度低于 10.0 μ g/L 时, 采用 IC-CD II 与 IC-ICP-MS 方法; 当溴酸盐浓度高于 10.0 μ g/L 时, 三种方法均可采用。三种方法为存在高浓度硫酸盐基质干扰的天然矿泉水中痕量级溴酸盐的测定提供了思路和依据。

关键词: 溴酸盐; 天然矿泉水; 基质干扰; 离子色谱法; 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 确定高浓度硫酸盐为离子色谱测定岩溶区天然矿泉水痕量级溴酸盐中的基质干扰因素。
- (2) 离子色谱-电导检测器法 I (IC-CD I) 采用可消除基质干扰的标准加入法代替外标法。
- (3) 离子色谱-电导检测器法 II (IC-CD II) 使用预处理柱 Ba 柱去除硫酸盐基质干扰。
- (4) 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法 (IC-ICP-MS) 使用抗干扰性更强的质谱作检测器。

中图分类号: Q661.1

文献标识码: A

天然矿泉水是在特定地质构造和水文地质条件下经长期地质作用形成的地下水, 是一种宝贵的液体矿产资源。溴酸盐作为天然矿泉水界限指标, 被国际癌症研究机构 (IARC) 列为 2B 级潜在致癌物, 具有细胞毒性、遗传毒性, 能激活和诱导 DNA 损伤^[1-2];

世界卫生组织 (WHO) 和中国国家标准《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水》(GB 8537—2018) 规定溴酸盐限值为 0.01mg/L; 欧盟对经臭氧处理的天然矿泉水和泉水中溴酸盐标准限值仅为 0.003mg/L^[3-4]。贵州省作为中国西南喀斯特地形地貌的核心区域,

收稿日期: 2025-02-26; 修回日期: 2025-04-06; 接受日期: 2025-04-11; 网络出版日期: 2025-04-29

基金项目: 贵州省地质矿产勘查开发局地质科研项目 (黔地矿科合〔2022〕16 号); 贵州优势特色矿产实验测试科技创新人才团队 (黔地矿科合〔2024〕TD003 号)

第一作者: 杨希, 硕士, 工程师, 主要从事水质、土壤等分析检测工作。E-mail: 807113590@qq.com。

通信作者: 郑松, 硕士, 正高级工程师, 长期从事化学分析及其技术应用研究。E-mail: 1029473289@qq.com。

具有典型岩溶区地质特征,地下水系统复杂性与地质结构密切相关^[5],岩溶区地下水中溴酸盐主要来源于岩溶地层溶蚀,天然本底值浓度较低,通常为痕量级。地下水化学类型有 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 型及 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型等^[6-7],含有较高浓度钙、镁、硫酸盐等离子,特别是硫酸盐矿物(石膏、硫铁矿等)丰富地区、城市及工业园区等人为活动较为密集区域的地下水中,硫酸根浓度明显偏高,更易形成含高浓度硫酸盐背景的地下水^[8-10]。宋小庆等^[7]通过数理统计法研究发现,贵州岩溶区浅层地下水研究区中氯化物环境背景值为 $3.45\sim 6.65\text{mg/L}$,硫酸盐环境背景值为 $68.71\sim 164.32\text{mg/L}$ 。

中国国家标准《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022)规定天然矿泉水中溴酸盐检测使用带抑制型电导检测器的离子色谱(IC-CD)。离子色谱法是水中阴离子检测最核心的方法,具有灵敏度高、运行成本低等优点,适用于大批量样品快速检测^[11-13],由于仪器原理是目标物通过色谱柱分离后再进入电导检测器检测,因此背景中能产生响应的其他阴离子均可能造成溴酸盐检测中的基质干扰。Kim等^[14]比较了IC-CD方法与离子色谱柱后串联紫外可见分光光度法对水中痕量级溴酸盐的测定,认为离子色谱柱后串联紫外可见分光光度法能减少氯离子基质干扰,方法重现性和实用性相较于IC-CD方法更高。Ye等^[15]建立了带循环柱切换装置的离子色谱用于测定水中痕量级溴酸盐,使用十通阀和二次分离技术消除水中高浓度氯离子基质干扰。然而这些方法均较为复杂,可操作性不强。色谱与质谱联用^[16-18]是近年来痕量分析与形态分析中常用的技术手段,稳定性好并具有超高灵敏度与选择性,可针对性检测目标分析元素、有效地避免基质干扰。Cheng等^[19]使用短色谱柱及电喷雾电离进样方式,建立了IC-ESI-MS/MS方法实现对溴酸盐的快速测定,获得更低的检出限。Otto等^[20]对比了IC-CD与IC-ICP-MS方法用于葡萄植株、葡萄酒和土壤中的磷酸测定,认为IC-ICP-MS方法具有更低的定量限和更高的灵敏度的优点,IC-CD方法则具有快速、简单、低成本的优点。易雨欣等^[21]提出IC与ICP-MS串联时,含高浓度盐的淋洗液易导致无机盐沉积及喷雾针堵塞等问题。因此,针对化学环境背景复杂、阴离子浓度高的贵州岩溶区天然矿泉水中痕量级溴酸盐的测定,确定并有效地消除基质干扰成为一个亟需解决的课题。

本文通过实验,系统分析了离子色谱测定中国
— 470 —

西南地区贵州岩溶区天然矿泉水中基质干扰因素,为不同浓度范围、仪器条件、存在基质干扰的痕量级溴酸盐检测提供三种检测方法:离子色谱-电导检测器法 I (IC-CD I)、离子色谱-电导检测器法 II (IC-CD II) 及离子色谱-电感耦合等离子体质谱法 (IC-ICP-MS)。IC-CD I 方法无样品前处理过程,直接采用可消除基质干扰的标准加入法替代外标法对水中溴酸盐定性、定量;IC-CD II 方法使用离子色谱预处理柱 Ba 柱进行样品前处理,去除水中高浓度硫酸盐基质干扰,并使用大体积定量环增强溴酸盐信号响应,采用外标法定性、定量;IC-ICP-MS 方法使用色谱柱分离水中阴离子,将质谱作检测器替代传统的电导检测器,比较样品使用 Ba 柱处理前后的基质干扰消除效果。三种方法的建立均为实现复杂化学环境背景下痕量级溴酸盐的准确检测。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

AQUION 型离子色谱仪 (美国 ThermoFisher 公司); iCAP RQ 型电感耦合等离子体质谱仪 (美国 ThermoFisher 公司); Dionex KOH 淋洗液发生罐 (美国 ThermoFisher 公司); 离子色谱预处理柱 Na 柱 (上海安谱实验科技股份有限公司); 离子色谱预处理柱 Ag 柱 (上海安谱实验科技股份有限公司); 离子色谱预处理柱 Ba 柱 (上海安谱实验科技股份有限公司); $0.45\mu\text{m}$ 滤膜 (天津市科亿隆实验设备有限公司)。

离子色谱仪 (IC) 工作条件: Dionex IonPacTM AS19 分析柱 ($250\text{mm}\times 4\text{mm}$), Dionex IonPacTM AG19 保护柱, Dionex DRS 600 (4mm) 抑制型电导检测器,定量环体积 $200\mu\text{L}$,淋洗液浓度 15.0mmol/L (由 KOH 淋洗液发生罐配制),流速 1.0mL/min ,柱温 30°C 。

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 工作条件: 射频发生器功率 1540W ,冷却气流速 14.0L/min ,辅助气流速 0.8L/min ,雾化气流速 1.0L/min ,蠕动泵泵速 40.0r/min ,检测同位素 ^{81}Br ,积分模式为峰面积模式 (t-Quant)。

三种检测方法:离子色谱-电导检测器法 I (IC-CD I)、离子色谱-电导检测器法 II (IC-CD II) 及离子色谱-电感耦合等离子体质谱法 (IC-ICP-MS),具体情况见表 1。

1.2 标准物质和主要试剂

溴酸盐标准物质 1 (北京北方伟业计量技术研究院): 标准号 GBW(E)083509,浓度 $1000\mu\text{g/mL}$,扩展

表 1 用于消除高浓度硫酸盐基质干扰的三种检测方法

Table 1 Three detection methods for eliminating the matrix interference of sulfate with high concentration.

检测方法	检测器	溴酸盐定性、定量方法	样品前处理方法	方法适用范围	方法优缺点
离子色谱-电导检测器法 I (IC-CD I)	电导检测器	标准加入法	无	受高浓度硫酸盐基质干扰且溴酸盐浓度高于 10.0μg/L 的水样	仪器简便、普及性高, 标准加入法能有效地增强溴酸盐信号响应并实现准确性, 但流程较繁琐, 不利于大批量及低浓度溴酸盐检测
离子色谱-电导检测器法 II (IC-CD II)	电导检测器	外标法	样品通过 Ba 柱	受高浓度硫酸盐基质干扰且溴酸盐浓度低于 10.0μg/L 的水样	仪器简便、普及性高, 前处理操作简单, 有利于大批量样品的快速准确检测, 但灵敏度不如 IC-ICP-MS
离子色谱-电感耦合等离子体质谱法 (IC-ICP-MS)	质谱检测器	外标法	无	受高浓度硫酸盐基质干扰且溴酸盐浓度低于 10.0μg/L 的水样	选择性及灵敏度极高, 适用于更低浓度溴酸盐的科研分析, 但仪器成本高、运行维护复杂, 普及性不如 IC-CD

不确定度 1%($k=2$); 溴酸盐标准物质 2(坛墨质检科技股份有限公司): 标准号 BY400128, 浓度 0.0980mg/L, 扩展不确定度 0.0087mg/L($k=2$); 溴酸盐标准物质 3(生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所): 标准号 GSB 07-3155-2014, 浓度 0.783mg/L, 扩展不确定度 0.032mg/L($k=2$)。

实验用水为超纯水机制备(四川优普超纯科技有限公司)。

1.3 实验样品

本研究中标准曲线与标准加入曲线使用的标准溶液为溴酸盐标准物质 1 配制。标样 1(样品编号 BY1, 浓度 9.80μg/L) 为溴酸盐标准物质 2 逐级稀释配制; 标样 2(样品编号 BY2, 浓度 15.7μg/L) 为溴酸盐标准物质 3 逐级稀释配制; 水样(样品编号 TXTZ-001 至 TXTZ-020) 来源于不同批次、不同区域的送检样品, 并且产品执行标准为 GB 8537, 水源地为贵州省境内。

样品于 4℃ 避光保存, 检测前通过 0.45μm 滤膜过滤, 直接进样分析。

2 结果与讨论

2.1 基质干扰

2.1.1 背景分析

受地质构造及水文地质条件影响, 贵州岩溶区天然矿泉水中通常含有较高浓度的阴阳离子, 使用离子色谱检测时易产生基质干扰。本文选取其中一件水样(样品编号 TXTZ-001) 进行分析, 部分水质参数见表 2。该水样中钙、镁、碳酸氢根离子浓度均较高, 特别是硫酸盐达到 243mg/L, 是典型的含高浓度硫酸盐背景的贵州岩溶区天然矿泉水, 符合喀斯特地貌地下水的化学类型。

离子色谱直接测定该水样中溴酸盐存在两方面

表 2 贵州岩溶区天然矿泉水样(TXTZ-001) 部分水质参数

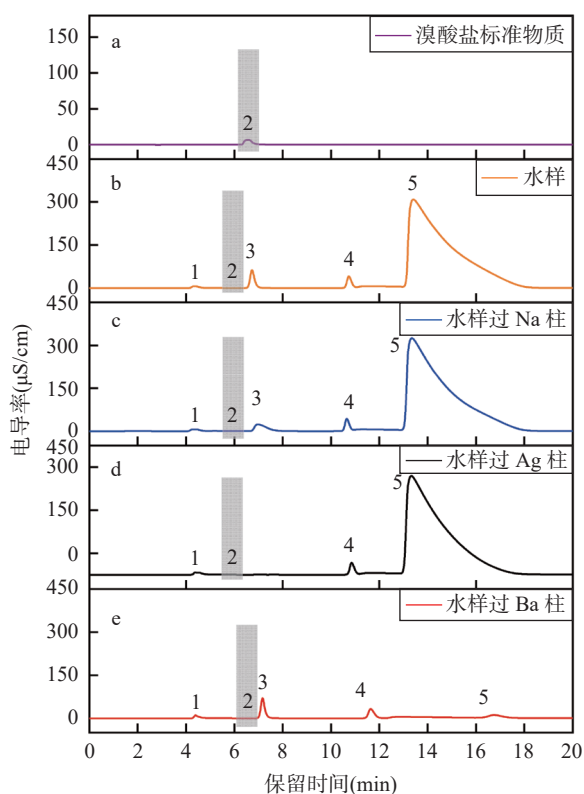
Table 2 Partial water quality parameters of Guizhou karst area mineral water sample (No. TXTZ-001).

检测项目	质量浓度 (mg/L)	检测项目	质量浓度 (mg/L)
F ⁻	0.59	K ⁺	2.27
Cl ⁻	5.19	Ca ²⁺	145
NO ₃ ⁻ -N	1.28	Mg ²⁺	49.6
SO ₄ ²⁻	243	HCO ₃ ⁻	331

问题。①定性方面: 标准物质保留时间为 6.081min(图 1a), 而样品中溴酸盐保留时间为 5.897min(图 1b), 二者有较大差别, 这导致样品中溴酸盐峰无法直接定性, 并且氯离子与溴酸盐保留时间接近, 更易造成混淆, 向样品中加入标准物质定性, 确定溴酸盐峰发生了明显向前漂移。②定量方面: 水样受基质干扰, 氯离子、硫酸盐等阴离子均为常量级, 仅采用外标法对痕量级溴酸盐进行检测, 极大地影响其准确性与可靠性。

2.1.2 基质干扰的来源

为确定基质干扰来源, 本文分别使用预处理柱 Na 柱、Ag 柱和 Ba 柱对水样进行前处理, 去除相应离子。实验发现, 水样通过 Na 柱(图 1c) 去除水中金属离子(碱土金属离子及过渡金属离子) 与 Ag 柱(图 1d) 去除水中氯离子, 溴酸盐出峰时间、峰面积与原样(图 1b) 相比未发生明显改变, 说明水中金属离子、氯离子对溴酸盐离子峰漂移影响较小, 不构成基质干扰因素。水样通过 Ba 柱(图 1e) 去除水中硫酸盐后, 溴酸盐出峰时间变化明显, 更接近标准物质出峰时间(图 1a), 峰面积从 0.0045μS/cm·min 增至 0.0053μS/cm·min, 响应信号增强, 确定高浓度硫酸盐为基质干扰主要因素。



各物质出峰顺序：1—氟化物；2—溴酸盐；3—氯化物；4—硝酸盐；5—硫酸盐。溴酸盐出峰时间：a2—6.081min；b2—5.897min；c2—5.894min；d2—5.900min；e2—6.079min。溴酸盐峰面积：b2—0.0045 μ S/cm $\cdot$ min；c2—0.0047 μ S/cm $\cdot$ min；d2—0.0044 μ S/cm $\cdot$ min；e2—0.0053 μ S/cm $\cdot$ min。

图1 不同离子色谱预处理柱对贵州岩溶区天然矿泉水样(TXTZ-001)测定溴酸盐的影响

Fig. 1 Effects of different ion chromatography pretreatment columns on bromate determination in Guizhou karst area mineral water sample (No. TXTZ-001).

2.1.3 基质干扰的消除

离子交换色谱的灵敏度和选择性极大程度地依赖于色谱柱固定相性质,固定相点位决定柱容量,填料(包括基质和功能基团)性质决定其对不同离子的吸附和分配能力,色谱柱通过功能基团交换作用选择性地保留目标离子,由于柱容量有限,存在电荷竞争关系,离子电荷越高与固定相点位吸附越强,保留时间越长^[22-24]。二价硫酸盐与固定相的亲合力高于一价溴酸盐,高浓度硫酸盐占据色谱柱中更多固定相点位,影响溴酸盐柱内传质过程,并且高浓度硫酸盐能改变色谱柱内离子环境从而影响柱效,使得溴酸盐出峰向前漂移,同时在电导检测器中,高浓度硫酸盐能极大增加背景电导,降低溴酸盐信噪比,使用Ba柱去除水体中硫酸盐干扰后,溴酸盐信号响应

值也得到相应提高。此外,中国标准《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022)将外标法作为溴酸盐的定量方法,但针对此类水样,仅采用外标法不能满足检测要求,标准加入法通过在同一基质中加入标准物质抵消基质效应,更适用于复杂基质样品分析,本文新增此方法作为溴酸盐定性及定量检测手段。

2.2 IC-CD I 方法消除基质干扰结果分析

离子色谱-电导检测器法 I (IC-CD I) 采用标准加入法代替外标法对溴酸盐定性及定量(仪器工作条件见 1.1 节)。将水样(样品编号 TXTZ-001)分为 7 份,每份 25.00mL,分别加入等体积浓度为 0、5.00、10.0、25.0、50.0、75.0、100 μ g/L 溴酸盐标准溶液,通过带电导检测器的离子色谱仪进行检测,得到相应峰面积,以加入标准物质浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准加入曲线,计算回归方程及样品中溴酸盐浓度。结果显示,回归方程为 $y=0.0005x+0.0038$,相关系数为 0.9993,计算得到样品中溴酸盐浓度为 7.60 μ g/L。该方法能实现在硫酸盐基质干扰下对低浓度溴酸盐的测定,通过标准物质的加入,快速实现溴酸盐定性,同时放大了溴酸盐信号响应,有效地避免高浓度硫酸盐对其测定过程中的基质干扰。

2.3 IC-CD II 方法消除基质干扰结果分析

与 IC-CD I 方法相比,IC-CD II 也采用离子色谱-电导检测器,创新使用 Ba 柱对水样进行前处理,去除基体中高浓度硫酸盐后再进入离子色谱检测。为提高痕量级溴酸盐检测灵敏度,IC-CD II 方法选用大体积定量环并改变部分仪器条件(定量环体积 500 μ L,淋洗液浓度 20.0mmol/L,流速 1.2mL/min,其余见 1.1 节),使用外标法定性和定量。配制浓度为 0、3.00、5.00、10.0、25.0、50.0、75.0、100 μ g/L 溴酸盐标准曲线,分别测定标准曲线、水样(样品编号 TXTZ-001)、标样 1(样品编号 BY1)与标样 2(样品编号 BY2),水样与标样分别平行测试 7 次。实验显示在 0~100 μ g/L 浓度范围内,溴酸盐标曲呈良好线性关系,相关系数 $r=0.9997$,方法定量限为 3.00 μ g/L。从测定结果(表 3)看出,水样与标样检测结果精密度良好,相对标准偏差(RSD)为 0.42%~0.76%,准确度较好,样品加标回收率为 94.5%~102.7%,两件标样最大相对误差分别为 0.61% 和 0.57%,并且 7 次测试结果均显示样品保留时间与标样保留时间相差不大,证明通过 Ba 柱去除天然矿泉水中硫酸盐后可实现外标法对痕量级溴酸盐定性及定量检测,有效地解

表 3 外标法测定贵州岩溶区天然矿泉水样 (TXTZ-001) 和标准物质中溴酸盐

Table 3 The determination of bromate in Guizhou karst area mineral water sample (No. TXTZ-001) and standard substances by external standard method.

序号	TXTZ-001			BY1		BY2	
	保留时间 (min)	测定浓度 (μg/L)	加标回收率 (%)	保留时间 (min)	测定浓度 (μg/L)	保留时间 (min)	测定浓度 (μg/L)
1	5.028	7.72	102.7	5.027	9.71	5.030	15.65
2	5.021	7.84	98.7	5.031	9.86	5.029	15.77
3	5.026	7.85	96.1	5.029	9.76	5.026	15.71
4	5.025	7.78	95.8	5.035	9.75	5.034	15.79
5	5.023	7.76	101.4	5.034	9.81	5.033	15.72
6	5.029	7.88	94.5	5.026	9.84	5.037	15.64
7	5.033	7.75	99.2	5.031	9.74	5.026	15.62
平均值	5.026	7.80	98.3	5.030	9.78	5.031	15.70
标准偏差	0.004	0.060	/	0.003	0.056	0.004	0.066
RSD(%)	0.08	0.76	/	0.07	0.57	0.08	0.42
标准参考值	/	/	/	/	9.80	/	15.7
最大相对误差 (%)	/	/	/	/	0.61	/	0.57

决了基质干扰问题。

2.4 IC-ICP-MS 方法消除基质干扰结果分析

将 ICP-MS 作检测器, 替代传统的电导检测器, 与离子色谱联用 (定量环体积 500μL, 淋洗液浓度 20.0mmol/L, 流速 1.2mL/min, 其余见 1.1 节), 可获得更高灵敏度与更低检测浓度, 质谱作检测器还具有抗基体干扰与高选择性等优点, 使用外标法对溴酸盐定性、定量。配制一条浓度为 0、1.00、5.00、10.0、25.0、50.0μg/L 的标准曲线, 测定水样 (样品编号 TXTZ-001)、标样 1(样品编号 BY1) 与标样 2(样品编号 BY2) 各 7 次, 为确定高浓度硫酸盐背景对 ICP-MS 检测的影响, 本文加测了过 Ba 柱样品。结果表明标准曲线线性关系较好 (相关系数 $r=0.9998$), 方法定量限为 2.00μg/L。从表 4 看到, 结果精密度与准确度均较高, RSD 为 0.31% ~ 0.48%, 样品加标回收率为 95.9% 和 97.7%, 两件标样最大相对误差分别为 0.61% 和 0.45%, 原样测得溴酸盐浓度与过 Ba 柱结果相差不大, 证明样品基体中高浓度硫酸盐对质谱影响较小, IC-ICP-MS 方法可有效地避免基质干扰, 实现贵州岩溶区天然矿泉水中痕量级溴酸盐直接测定。

2.5 三种检测方法的适用性分析

将上述三种方法用于 20 件贵州岩溶区天然矿泉水样分析, 对比测定结果。从表 5 看出, 样品中硫酸盐浓度均较高 (187 ~ 257mg/L), 当样品中溴酸盐浓度低于 10.0μg/L 时, IC-CD I 方法测得值略低于 IC-CD II 方法与 IC-ICP-MS 方法; 当样品中溴酸盐浓

度高于 10.0μg/L 时, 三种方法测得的溴酸盐浓度相差不大。这是因为 IC-CD I 方法采用标准加入法, 当样品中溴酸盐浓度低于 10.0μg/L 时, 高浓度硫酸盐基质干扰仍然明显, 溴酸盐难以与色谱柱中固定相带电基团发生相互作用, 特别是曲线中第一、二个浓度点测得较低, 会导致外推法计算浓度值偏低; 而 IC-CD II 方法通过 Ba 柱去除了水样中高浓度硫酸盐, 使用大体积定量环放大了溴酸盐响应信号, 有效地解决基质干扰并获得更高灵敏度; IC-ICP-MS 方法利用离子色谱有效地分离待测离子, 质谱作为抗基质干扰与高选择性的检测器, 与离子色谱联用可有效地规避硫酸盐基质干扰, 实现溴酸盐准确检测。因此, IC-CD I 方法更适用于溴酸盐浓度高于 10.0μg/L 的水样, 而 IC-CD II 与 IC-ICP-MS 方法可用于溴酸盐浓度低于 10.0μg/L 的水样。

将三种方法与国家标准方法《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022) 规定的离子色谱法进行对比 (表 6), 标准方法使用氢氧根、碳酸盐两种淋洗液系统, 采用外标法对溴酸盐定性、定量, 本文中 IC-CD I 方法采用标准加入法代替外标法, 减少了基质效应对痕量级溴酸盐测定干扰; IC-CD II 方法创新使用 Ba 柱进行样品前处理以消除高浓度硫酸盐基质干扰; IC-ICP-MS 方法将质谱作检测器代替电导检测器。实现了高浓度硫酸盐背景下痕量级溴酸盐的准确检测, 灵敏度更高。并且, IC-CD II 与 IC-ICP-MS 方法定量限均低于国家标准方法《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》

表 4 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定贵州岩溶区天然矿泉水样 (TXTZ-001) 和标准物质中溴酸盐

Table 4 The determination of bromate in Guizhou karst area mineral water sample (No. TXTZ-001) and standard substances by IC-ICP-MS.

序号	溴酸盐质量浓度 (μg/L)			
	TXTZ-001	TXTZ-001 (过 Ba 柱)	BY1	BY2
1	7.83	7.85	9.82	15.71
2	7.89	7.86	9.84	15.63
3	7.82	7.90	9.80	15.72
4	7.77	7.80	9.77	15.76
5	7.84	7.88	9.75	15.69
6	7.86	7.83	9.75	15.65
7	7.85	7.88	9.86	15.75
平均值	7.84	7.86	9.80	15.70
标准偏差	0.037	0.034	0.044	0.048
RSD(%)	0.48	0.43	0.45	0.31
标准参考值	/	/	9.80	15.7
最大相对误差 (%)	/	/	0.61	0.45
加标回收率 (%)	97.7	95.9	/	/

(GB 8538—2022), IC-ICP-MS 相较于 IC-CD II 方法定量限更低,灵敏度更高,但 IC-ICP-MS 仪器须定期维护,防止盐沉积影响测定准确性,IC-CD II 方法因其操作简单、维护便宜,具有一定优势。

3 结论

结合中国西南地区贵州岩溶区天然矿泉水中溴酸盐浓度低、背景复杂的特点,本文对离子色谱法测定该地区痕量级溴酸盐中的基质干扰因素进行了分析,为不同适用范围、仪器条件的溴酸盐检测提出了三种方法,均能有效地降低、消除高浓度硫酸盐基质干扰。总之,测定含高浓度硫酸盐背景的天然矿泉水时,IC-CD II 与 IC-ICP-MS 方法更适用于溴酸盐浓度低于 10.0μg/L 的样品,当样品中溴酸盐浓度高于 10.0μg/L 时,三种方法均可采用。三种方法为不同

表 5 三种方法用于贵州岩溶区天然矿泉水样品中溴酸盐检测的对比

Table 5 Comparison of bromate detection in Guizhou karst area mineral water with three methods.

样品编号	硫酸盐 浓度 (mg/L)	溴酸盐质量浓度 (μg/L)			平均值
		离子色谱- 电导检测器 (IC-CD) 法 I	离子色谱- 电导检测器 (IC-CD) 法 II	离子色谱- 电感耦合 等离子体 质谱法	
TXTZ-001	243	7.60	7.81	7.84	7.75
TXTZ-002	203	5.69	5.88	5.93	5.83
TXTZ-003	187	3.02	3.31	3.35	3.23
TXTZ-004	225	5.16	5.33	5.37	5.29
TXTZ-005	257	9.69	9.72	9.76	9.72
TXTZ-006	214	14.7	14.5	14.7	14.6
TXTZ-007	201	7.03	7.21	7.20	7.15
TXTZ-008	199	4.11	4.39	4.42	4.31
TXTZ-009	196	2.42	3.11	3.20	2.91
TXTZ-010	192	3.15	3.60	3.63	3.46
TXTZ-011	221	4.39	4.53	4.53	4.48
TXTZ-012	244	5.62	5.82	5.85	5.76
TXTZ-013	205	5.09	5.24	5.23	5.19
TXTZ-014	189	16.4	16.3	16.5	16.4
TXTZ-015	241	11.3	11.4	11.4	11.4
TXTZ-016	213	6.21	6.48	6.46	6.38
TXTZ-017	204	6.37	6.57	6.59	6.51
TXTZ-018	193	4.73	5.01	5.00	4.91
TXTZ-019	246	11.5	11.5	11.4	11.5
TXTZ-020	231	4.92	5.28	5.31	5.17

适用范围、仪器条件、存在基质干扰的低浓度溴酸盐检测提供了思路和方法。

随着人们对饮水安全意识逐渐增强,痕量级及超痕量级溴酸盐检测技术也将不断得到发展和完善,结合人工智能实现色谱技术自动化、智能化对水样原位分析,以及发展对复杂样品的抗基质干扰技术和快速、绿色检测都将是未来的发展趋势。

表 6 三种检测方法与国家标准方法的对比

Table 6 Comparison of three detection methods and national standard method.

样品检测方法	淋洗液体系	相关系数	定性及定量方法	定量限 (μg/L)
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022)	氢氧根系统淋洗液	/	外标法	5.00
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022)	碳酸盐系统淋洗液	/	外标法	5.00
IC-CD I	氢氧根系统淋洗液	0.9993	标准加入法	/
IC-CD II	氢氧根系统淋洗液	0.9997	外标法	3.00
IC-ICP-MS	氢氧根系统淋洗液	0.9998	外标法	2.00

Discussion on Matrix Interference in Trace-Level Bromate Detection of Natural Mineral Water in Southwest China Karst Area

YANG Xi^{1,2}, *ZHOU Xiaolin*^{1,2}, *ZHENG Song*^{1,2*}

(1. Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, China;

2. Guizhou Inspection and Test Center for Water Quality, Guiyang 550018, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The high concentration of sulfate was determined as the matrix interference factor in trace-level bromate detection of natural mineral water in karst area by ion chromatography.
- (2) Ion chromatography-conductivity detector method I (IC-CD I) used a standard addition method to eliminate matrix interference instead of external standard method.
- (3) Ion chromatography-conductivity detector method II (IC-CD II) innovatively adopted Ba column to remove sulfate matrix interference.
- (4) Ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry (IC-ICP-MS) employed the anti-interference mass spectrometry as a detector.

ABSTRACT: As a limitation of natural mineral water, bromate has potential carcinogenic risk. The World Health Organization and China National Standard have set a strict concentration limit of 0.01mg/L. The bromate in natural mineral water in the Guizhou karst area of southwest China is usually at trace levels while the chemical background of water is complex, which causes great difficulties using ion chromatography to detect the bromate due to matrix interference. Sulfate was determined as the factor of matrix interference by screening interference factors. High concentration sulfate readily occupied the stationary phase points of the chromatographic column, thus the peak of bromate was drifted and the signal response was reduced. In order to detect the trace-level bromate accurately, three detection methods were proposed: ion chromatography-conductivity detector method I (IC-CD I) used a standard addition method to eliminate matrix interference; ion chromatography-conductivity detector method II (IC-CD II) innovatively adopted Ba column to remove sulfate matrix interference; ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry (IC-ICP-MS) employed the anti-interference mass spectrometer as a detector. The results showed that the three methods could be used to effectively eliminate the matrix interference of high concentration sulfate. The correlation coefficient of method IC-CD I was 0.9993. The RSD of method IC-CD II was 0.42%–0.76% and the recovery rate was 94.5%–102.7%. The RSD of method IC-ICP-MS was 0.31%–0.48% and the recovery rate was 95.9%–97.7%. Moreover, the quantitative limits of method IC-CD II and method IC-ICP-MS were lower than the China National Standard. When the concentration of bromate in water was lower than 10.0μg/L, method IC-CD II and method IC-ICP-MS were preferred. When the concentration was higher than 10.0μg/L, the three methods could be optionally used. The three methods provide ideas and basis for the determination of trace-level bromate in natural mineral water with high concentration sulfate matrix interference.

KEY WORDS: bromate; natural mineral water; matrix interference; ion chromatography; ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry

参考文献

- [1] Morrison C M, Hogard S, Pearce R, et al. Critical review on bromate formation during ozonation and control options for its minimization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57: 18393–18409.
- [2] Zhang J, Li J J, Tang W J, et al. Highly efficient reduction of bromate by vacuum UV/sulfite system[J]. *Chemosphere*, 2024, 349: 140875.
- [3] Phan K A, Lohwacharin J, Oguma K, et al. Bromate in drinking water: Occurrence and removal by ultraviolet/sulfite advanced reduction processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 490: 151759.
- [4] Joshi R, Ratpukdi T, et al. Bromate formation control by enhanced ozonation: A critical review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(7): 1154–1198.
- [5] Liu L Y. Assessment of water resource security in karst area of Guizhou Province, China[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 1–12.
- [6] 邹银先, 褚学伟, 刘埔, 等. 贵州喀斯特山区地下水化学特征分析[J]. *地质与资源*, 2024, 33(6): 846–854, 860.
- Zou Y X, Chu X W, Liu P, et al. Hydrochemical characteristics of groundwater in karst mountainous areas of Guizhou Province[J]. *Geology and Resources*, 2024, 33(6): 846–854, 860.
- [7] 宋小庆, 彭钦, 王伟, 等. 贵州岩溶区浅层地下水氯化物及硫酸盐环境背景值[J]. *地球科学*, 2019, 44(11): 3926–3938.
- Song X Q, Peng Q, Wang W, et al. Analysis of environmental background values of chloride and sulfate in shallow groundwater in karst area of Guizhou[J]. *Earth Science*, 2019, 44(11): 3926–3938.
- [8] 李晓波, 李明毅, 张学明, 等. 山东泰安市岩溶地下水系统硫酸盐溯源研究[J]. *岩矿测试*, 2025, 44(3): 1–13.
- Li X B, Li M Y, Zhang X M, et al. Study on sulfate traceability of karst groundwater system in Tai'an City, Shandong Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2025, 44(3): 1–13.
- [9] 何守阳, 雷琨, 吴攀, 等. 贵州岩溶山区城镇化进程中地下水的资源功能评价[J]. *地球科学*, 2019, 44(9): 2839–2850.
- He S Y, Lei K, Wu P, et al. Evaluation on resources function of groundwater during urbanization in karst region of Guizhou Province[J]. *Earth Science*, 2019, 44(9): 2839–2850.
- [10] 江峰, 吉勤克补子, 曹建文, 等. 黔中岩溶区地下水水化学来源特征及其影响因素[J]. *中国岩溶*, 2024, 43(4): 889–899.
- Jiang F, Ji Q K B Z, Cao J W, et al. Source characteristics and influencing factors of groundwater hydrochemistry in the karst areas of central Guizhou[J]. *Carsologica Sinica*, 2024, 43(4): 889–899.
- [11] 薛智凤, 王高红, 尚卫, 等. 抑制型电导-离子色谱法测定地下水中碘化物[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(2): 338–345.
- Xue Z F, Wang G H, Shang W, et al. Determination of iodide in groundwater by suppressed conductance-ion chromatography[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(2): 338–345.
- [12] Rybakova E V. Origins and formation of ion chromatography[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 78(8): 1105–1114.
- [13] Zhu H B, Ruan Z, Wang H, et al. Trace determination of disinfection by-products in drinking water by cyclic ion chromatography with large-volume direct injection[J]. *RSC Advances*, 2023, 13: 21550–21557.
- [14] Kim J, Sul H, Song J M, et al. Determination of trace bromate in various water samples by direct-injection ion chromatography and UV/Visible detection using post-column reaction with triiodide[J]. *Analytical Science and Technology*, 2020, 33(1): 42–48.
- [15] Ye M L, Nesterenko P N, Lu Y, et al. Determination of trace bromate in drinking water with high chloride matrix by cyclic ion chromatography[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2021, 59(3): 217–222.
- [16] 宋辛祎, 许春雪, 安子怡, 等. 天然水样品中碘化物分析方法探讨[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(3): 587–597.
- Song X Y, Xu C X, An Z Y, et al. Discussion on the analysis method of iodide in natural water samples[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(3): 587–597.

- [17] Aleksei S, Yannick P S, Winter M, et al. Determination of polysulfide anions and molecular sulfur via coupling HPLC with ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2024, 39(10): 2480–2487.
- [18] Zhang X, Saini C, Pohl C, et al. Fast determination of nine haloacetic acids, bromate and dalapon in drinking water samples using ion chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1621: 461052.
- [19] Cheng S, Liu H L, Zuo Y T, et al. Rapid bromate determination using short-column ion chromatography-mass spectrometry: Application to bromate quantification during ozonation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(6): 114361.
- [20] Otto S, May B, Schweiggert R. Comparison of ion chromatography conductivity detection (IC-CD) and ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) for the determination of phosphonic acid in grapevine plant parts, wine, and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70(33): 10349–10358.
- [21] 易雨欣, 金米聪. 离子色谱-质谱联用技术在生命健康领域中的应用进展[J]. *色谱*, 2024, 42(10): 923–934.
- Yi Y X, Jing M C. Advances in the application of ion chromatography-mass spectrometry in the fields of life and health[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2024, 42(10): 923–934.
- [22] Zatirakha A V, Smolenkov A D, Shpigun O A. Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 904: 33–50.
- [23] Liu X, Wang Y, Cong H, et al. A review of the design of packing materials for ion chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1653: 462313.
- [24] Yu X R, Lei X J, Zhu Y, et al. Dendrimer-functionalized hydrothermal nanosized carbonaceous spheres as superior anion exchangers for ion chromatographic separation[J]. *Microchimica Acta*, 2022, 189(6): 1–11.